

Al-Cu 合金に於ける復元現象の研究

Study on "Rückbildung" of Al-Cu Alloy

西 野 知 良

工 学 部 機 械 工 学 科

§ 1 緒 言

Al-Cu合金は時効硬化性合金として理論的には時効硬化機構、及び復元現象の研究材料となり、応用方面ではデュラルミンの基合金として重要な合金である事は言を俟たない。Al-Cu合金は復元現象を有するがこれは時効硬化現象と密接な関係を有する。

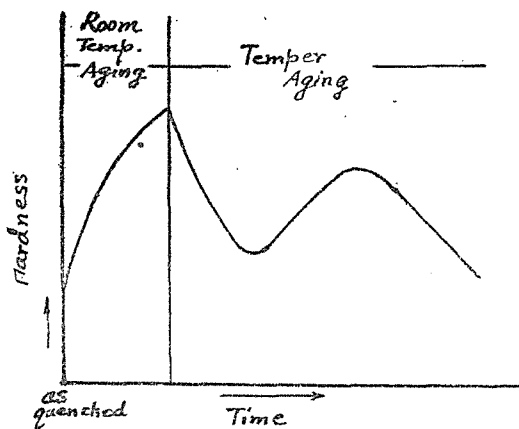


Fig. 1 Relation between Hardness and Time of Temper Aging

復元現象はFig.1に示す如く焼入後の時効によつて硬化を來し、復元温度に焼戻すと硬化する現象を指すのであるがその後逆に硬化の過程を辿り、同温度に於てこの相反した現象を示す爲にその機構も複雑であり、復元機構は時効硬化機構と相俟つて明かにされる可きものでり、時効硬化機構を説明する理論も不満足な現在すべてを合理的に説明し得る理論も見当らない。

復元の機構に関しては種々の説あり、Auer¹⁾は帶磁率の変化から三個の独立した相が時効過に出現し、そ

れが時効温度の変化により析出粒子の再溶解又は析出を起すと説いているがこれら三状態を相律的に如何に取り扱うかが問題となる。山口氏²⁾は拡散現象の逆過程を考えて統計的に説明しているが、これによつて復元の固溶体化の説明は出来てもその後認められる硬化現象については説明困難である。西山氏³⁾はAuerの三状態が連続的な進行過程であると前提して考えを進めているが未だ熱力学的には難解な点がある。

即ち復元温度は成分、時効温度によつて異り、又物理的性質及び機械的性質に現われる復元温度は異り物理的性質の変化が比較的低温に表われる事は從來の文献に認められるが著者の比熱温度曲線に現はれる復元現象は100°に時効した場合180°附近に現はれ、熱処理又はその他の条件の変化により220°及び240°附近にも現れる。この数段に亘つて現はれる復元現象は未だ発見されておらず、この現象を無視して復元現象を論ずる事は出来ない。著者はこの現象を支配する条件について種々追求した。Syhes⁴⁾の結果をみても100°以上の比較的高温に時効した場合に二段の吸熱変化を認めているが、著者の結果によると明瞭に二段変化が現はれない場合もある。

著者はC. Syhes⁵⁾の考案した眞比熱測定法によつて連続的に比熱温度曲線を求め、焼戻しの際の熱変化を追求した。その際の加熱速度は1分間に1.8°の割合で行つた。試料の

加工法は圧縮により、圧縮率は円筒状試料の高さの減少の百分比をもつてした。

§ 2 Al-Cu合金の復元に及ぼす歪の影響、一般に加工は時効を促進するといはれて居る。著者の研究によれば¹⁾焼入歪の多少も時効硬化速度に著しく影響し、100°時効の際10%圧縮加工すると水焼入のままの約100倍の硬化速度に達している。

著者はAl-Cu合金の復元過程に於て歪が如何に影響するか、又焼入によつて生ずる歪が焼戻に如何に影響するかを検討した。

Fig.2は4.1% Cu-Al合金の比熱温度曲線を示し試料の焼入はすべて545°に1時間保持して後行つた。(a)は十分焼鈍した試料の比熱曲線で、溶解度曲線に沿つてCuAl₂の溶体化に基づく吸熱変化が認められる。Kopp-Neumann線との間の面積即ちCuAl₂の溶解熱は1gr試料につき5.0cal、である。(b)は水焼入直後測定したもので310°及び410°附近の発熱変化は各々θ'相の析出及びθ'相のCuAl₂への変態、析出粒子の凝集にもとづく変化で、180°附近の吸熱変化は測定中に行はれた時効の復元による変化である。

(c)は水焼入後100°の沸騰水中で8時間時効したもので、発熱変化は(b)と略同様であるが、180°の吸熱変化が著しく大になり、約0.04cal/gr°Cの比熱の変化を示す。これは100°時効によつて(b)よりも復元量の大なる事を表はす。(d)は水焼入後20日間常温(9~16°)時効を行つたもので復元範囲の比熱変化は(c)程ではないが総体的にKopp-Neumann線より上にある。(e)は100°の沸騰水中に焼入れ、100°8時間時効後測定せるもので略(c)に同じであるが復元温度及びθ'相析出温度が高溫に移行している。(f)は空冷したもので(e)よりも更に高溫である。

以上の図に見られる如く時効温度以上の温度に復元が現はれているのが認められる。即ち復元は一定温度で起るのではなく後述する如く時効温度の上昇に従い凝集体が大になる結果、温度に対する安定性を増して復元温度は高溫に移行するものと思はれる。

Fig.2の(c)に於ける180°、及び310°及び410°の熱変化量は各々1.2, 4.8及び0.65cal/gr.alloyである。

次に加工歪の復元に及ぼす影響は(g)に示す如く、加工すると復元量は少く、復元温度及びθ'析出温度は降下している。復元量の減少は100°の時効で既に復元している部分もあり、θ'相析出の温度降下の爲に打消されている爲と考えられる。これは(h)に示す時効後加工したものの比熱曲線を見ると明瞭にうかがえる。(i)は加工後低溫で時効したもので復元温度は著しく降下している。(j)は熱膨脹変化を示し、復元範囲の温度で収縮を示し明かに溶体化に基づくものである事を示している。

Fig.3は復元及びθ'相析出変化に於ける比熱の最高点及び最低点と加工度との関係で、

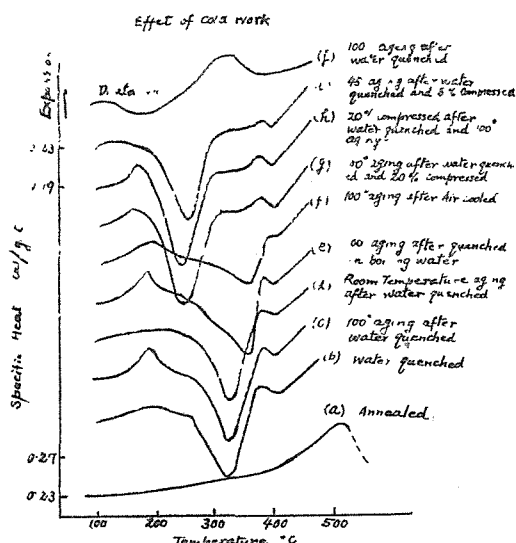


Fig. 2 Specific Heat - Temperature Curve of Al-Cu (4.0% Cu) Alloy

θ' 相の析出は恰も再結晶温度曲線に見られる如く加工度の増加と共に析出温度は著しく

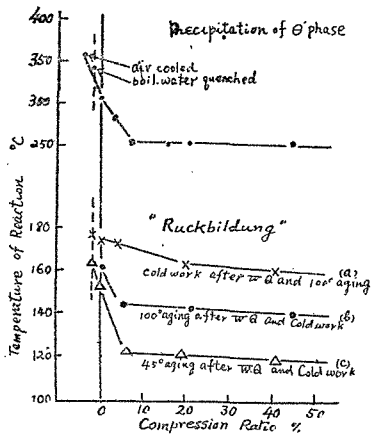


Fig. 3 Relation between Temperature of Reaction and Compression Ratio

側にずれる事が予想される。

常時時効で生成される凝集体が果して核と言い得るものか否かは不明であるが、核生成理論から推して核の生成温度の降下に従い核の大きさは減少する。即ち復元温度を支配する因子は凝集体の大きさであり、凝集体が板状のものとすればその厚さが因子になる。

次に復元の熱量から凝集体の内容を検討して見る。Auer¹⁾の結果である帯磁率の変化と時効時間の関係から見れば100° 8時間時効したものの帯磁率は変化の最終値の1/3に等しい。帯磁率の変化が原子的な変化を表はすとすれば100° 8時間時効の復元の熱変化量1.2cal/gr. alloy が過飽和な銅原子の1/3が集合するために生ずる熱量に等しくなる。即ち100° 時効を帯磁率変化の飽和値に達する逆行つたとすれば $1.2 \times 3 = 3.6\text{cal}$ が復元の熱変化に現はれる等である。前述の如く CuAl_2 の固溶体への溶解熱は5cal/gr. alloyであるから $5 - 3.6 = 1.4\text{cal/gr. alloy}$ が CuAl_2 の格子形成のエネルギーとみてよい。

西山氏²⁾は常温と200°間に0.7%の溶解度差があれば復元は起り得ると報告しているがCu 1原子を固溶するに要する熱量を6400cal/mol. とすれば

$$6400 \times 1/63 \times 0.07 = 0.7\text{cal/gr.}$$

即ち復元の熱量は実験値の半分にしかならず而もその0.7calは常温と200°間の計算値であるから著者の実験値より更に小になる。

常温で時効したものは100°以下の低温でも復元し、100°で時効すると100°以上に於てだけ復元するから溶解度差を以て單純に説明する事は出来ない。すべて凝集体の大きさとその温度に対する安定性から論じなければならない。

§ 3 焼入液の温度の復元に及ぼす影響 水焼入、100° 沸騰水焼入及び空冷等の焼入方法によつて復元の温度が焼入冷却速度の緩になる程高温側に移行する事は前節で述べた通りであるが焼入歪を検討する第一手段として焼入液の温度の影響を調べた。

3.5%, 5.0% 及び 6.2% Cu-Al 合金の高温油焼入の際の比熱温度曲線を求めた結果の一部を Fig. 4 に示す。焼入はすべて540° 2時間保持後行つた。

(A) Cu含有量と復元現象との関係

Fig 4 の (a), (b) 及び Fig. 2 の (b) は Cu 含有量の異なる Al-Cu 合金を水焼入したものの焼戻

降下している。これは水焼入のままを加工度0としたもので100°の沸騰水に焼入れたもの及び空冷したものの温度は外捜した線上に載せたに過ぎない。復元の温度と加工度との関係は種々の処理によつて異なる。時効温度が低くなるに従い復元温度も降下する。図の (a) は水焼入後時効して後加工したものであるが、復元の様子加工しないものと殆ど変らず唯 θ' 相析出と重複する爲に復元の高温側が打ち消されているに過ぎない。

以上の結果から復元の温度は時効後の加工によつて変化せず時効の温度と時効前の歪の量によつて支配されることが明かである。又常時時効の速度も著者の研究等より加工によつて大になり低温

し過程中に於ける比熱温度曲線を示す。Cu 含有量の増加と共に復元の吸熱変化及び θ' 相の析出変化量の増加するは勿論であるが他に吸熱変化の際の比熱最高値の温度が僅かながら降下している。即ち 3.5, 4.0 及び 6.2% Cu-Al 合金に於けるその温度は各々 175° , 170° 及び 160° である。これは Cu 含有量増加と共に復元し易くなる事を意味する。即ち Cu 含有量の増加するに従い時効硬化し易くなり復元温度の降下する事は同温度の時効に於て凝集体の大きさが比較的小になる事を意味するのである。その他 6.2% Cu-Al 合金では 220° 附近の吸熱変化が認められるが、Cu 含有量小なる合金に於ても僅かに現はれている。この変化は Sykes⁽¹⁾

の結果にも現はれて居り時効温度の上昇につれ変化量も大になつて居る事を報告しているがこの本質に関しては詳かにしていない。西山氏の論ずる如く復元過程を連続的のものとすると吸熱変化も連続的になり二つの吸熱変化に分れる事は有り得ない。 200° 以上に認められる僅かな吸熱変化は (d) の曲線に認められる 200° 時効の場合の変化と略同温度にある。

(B) 高温油焼入の復元現象に及ぼす影響

比熱温度曲線に表はれたる復元現象が比較的高温の冷却液に焼入した場合如何に変化するかを検討してみた。冷却剤は油を用いその液温を $100^{\circ} \sim 360^{\circ}$ 迄変化させた場合の比熱温度曲線は Fig. 4 の (c)~(h) に示す。(c) は 6.2% Cu 合金を 330° に焼入れ 2 分保持後水焼入したもので全図 (b) の変化と異り 200° 乃至 270° 間の吸熱変化が二個に増加している。これを 200° に時効すると (d) の如く吸熱変化は一個になり変化量も大になる。この傾向は 100° 以上の高温油に焼入れした場合すべて同一傾向を有し、また (e) 及び (f) は 260° 及び 120° の油に焼入れた場合を示すが 200° 乃至 270° 間の吸熱変化の量及び温度は略同じである。

唯 (e) には 150° 附近に吸熱変化が見られるがこれは高温油焼入後常温迄徐冷した爲にその間に時効硬化を起して生じたことを示すものである。

比熱温度曲線に現はれる吸熱変化は (c) の場合三個あり各々独立した復元現象を示す。最低温度側の復元は時効温度の上昇に伴い高温側に移動し遂には (d) に見られる大なる吸熱変化一個になり (i) に示す如く 230° に時効すると吸熱変化は全部消滅してしまう。三段階に亘つて不連続的に認められるという事は時効の際に生ずる凝集体が少くとも三個の独立した相からなる事を意味するが反面時効温度を上昇させるに従い吸熱変化の温度の連続的に上昇してゆく事から考えて一概に不連続的であるとは断定出来ない。 200° 乃至 270° 間の二個の吸熱変化の本質が不明であるがこの吸熱変化の発生する原因については後述する。

θ' 相析出の温度は 240° 乃至 360° 間にあるが 300° の油に焼入れた場合析出の反応は大半

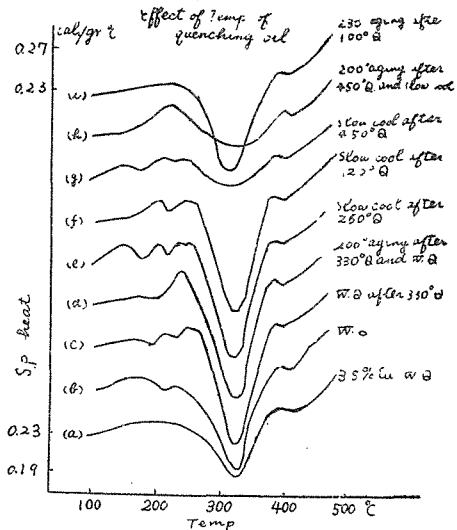


Fig. 4 Sp heat - Temp curve of Al-Cu (6.2%) alloys

終了してもよい筈であるが略水焼入した試料の発熱量と同程度であるという事は殆ど過冷され過飽和のまま常温に持來される事を意味する。焼入の際の冷却と焼戻の際の加熱は明かに非可逆的であり Fink & Smith⁷⁾ が報告している様に θ' 相析出は焼入によつて生じた面々に先づ起るといふ事が事実である以上 θ' 相析出を加速する条件即ち面々が焼入の途中比較的低温に於て生ずる事が予想されるが、これに関しては後述する。

尚(g)は450°の鉛浴に焼入れ後徐冷した試料についての結果である。これによれば復元による吸熱変化及び θ' 相析出の発熱変化が認められ過冷されている事が判る。(h)は(g)と同熱処理後 200° に2時間時効したものであるが、これでは θ' 相析出熱と略同程度の吸熱変化が認められる。

(c) 復元の非可逆性温度

焼入と焼戻とは非可逆的である事は前述したがその非可逆性の内容は Fink & Smith⁷⁾ の報告しているように面々であるが廣義に云つて格子欠陥であると云へる。格子欠陥部に於ては金属原子の拡散の容易に行はれる事は周知の事実でありこの場合格子欠陥が時効を促進するものと思う。その格子欠陥が非可逆性の内容であるとすれば格子欠陥が焼入操作中何度で生ずるかは熱処理条件をかへる事により検討出来る。

100°乃至200°の高温油に焼入れ後高温油の温度以下に冷却する事なしに直ちに200°迄加熱し200°に時効した試料について比熱温度曲線を求めた結果はFig. 5の(a)~(d)に示す通りである。即ち200°又は170°に焼入れ後200°に時効した場合はFig. 4の(c)と同様三個の吸熱変化が認められるが145°に焼入れ後200°に時効した場合はFig. 4の(a)と同様一個になる。(c)に示す162°焼入の場合は(d)に移行しつつある事が認められる。即ち160°以上の高温油に焼入れた場合は200°に時効しても吸熱変化は高温油に焼入れ後水焼入したものと同様でありFig. 4の(d)に示す如き一個の吸熱変化にはならない。160°以上の低温油に入れても160°以下に冷却後時効した場合は明かに時効現象の起つている事が判る。この臨界温度はCu含有量によつて異なるのは勿論であり5.0%Cu-Al合金の場合は臨界温度160°でその非可逆性の原因が生ずるのであり、この非可逆性は θ' 相の析出についても同様の事が云へる。⁸⁾ 即ち5.0%Cu-Al合金の場合は160°附近に於て格子欠陥が発生すると云い得る訳であり160°以下に冷却して始めて時効又は復元現象が起る訳である。焼入によつて過飽和のまま過冷却されても160°以上の温度では未だ平衡状態の範囲であり可逆的であるが160°以下に冷却すると非可逆的になり、平衡状態の場合に比し反応速度が著しく大になる。220°前後に認められる二個の吸熱変化の原因は以上の事実から考えれば焼入れの際生ずる事は肯けるがこの吸熱変化を含めての復元現象の機構は更に複雑なものになる事が予想される。

§ 4 200° 附近の吸熱変化を支配する因子

Al-Cu合金の200°、乃至270°間の吸熱変化の原因が何であるか、又はこの変化は再現性がな

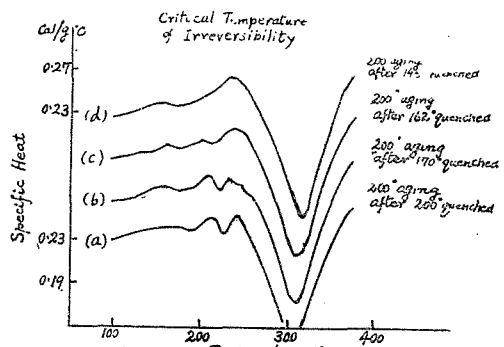


Fig. 5 Specific Heat - Temperature Curve of Al-Cu (5.0% Cu) Alloy

いのは何の爲かを検討してみる。前述の5.0%及び6.2%CuAl 合金には認められたが溶解を異にすると認められない場合もあった。爲にこれらの溶解方法又は他の因子について検討してみた。以下行つた試料の合金は前節の合金とは全然別箇のものである。

(1) 鑄込温度の影響

Fig. 6の(a)及び(b)は鑄込温度の影響をしらべたもので540°に1時間保持後200°の油に焼入したもので以下断りない場合。合同様の熱処理をして測定したもので(a)は溶湯の温度を650°以上に上げない様に600°で鑄込んだ。(a)は850°で鑄込んだのであるが何れも200°乃至270°間の吸熱変化は認められず僅かにFig. 4の(b)に示す水焼入の場合と同程度の変化を示し鑄込温度の影響のない事が分つた。

(2) 不純物の影響

溶解時間の長短によりルツボから不純物としてSi又はFeの入る事がある爲にSi及びFe各1%を添加した場合は(c)及び(d)に示す如く吸熱変化は認められなかつた。

(3) ガスの影響

一応考えられる因子としてガスの影響を検討してみたがガス分析等は行はず真空又は常圧で熱処理した場合だけに止めた。(e)は真空中(水銀柱 10^{-4} mm圧)で加熱後焼入れたものであるが真空及び常圧という程度では影響なかつた。

前述の鑄込温度の影響も鑄込温度の高低によつて合金中のガス量は異なるが何れの場合もガスの影響はないと認められる。

(4) 加熱時間の影響

§ 3に示した焼入操作は前に加工歪の時効硬化に及ぼす影響を研究した際の試料を使用し何回も焼入を繰り返して行つた爲に焼入保持時間も長時間に亘つている爲にこれについて検討してみた。

(f)は6.2%Cu-Al合金について加熱時間を1時間にした場合であるが吸熱変化は見られなかつた。10時間保持した場合は(g)に示した如く明かにFig. 4に見られる如く二個の吸熱変化が認められるに至つた。この爲に220乃至270°間の二個の吸熱変化を生ずる原因が焼入保持時間の長短にある事が判つた。

長時間加熱によつて如何なる材質上の変化が起るかは今後の研究にまたなければならぬがその一つとして考えられるものに結晶粒の大きさがある。Fig. 4に示す合金の結晶粒は何れも平均 0.9mm^2 以上の大きさでありFig. 6に示す合金の結晶粒は何れも $1/100\text{mm}^2$ 以下の大きさであつた。

この様に結晶粒の大きさが220°乃至270°間の二個の吸熱変化を支配する重大な因子であると考えられるが結晶粒の大きさと吸熱変化との関係については未だ不明である。

結晶粒が大になるに従い粒界面積が小になる事によつて特別の現象が起るのであらう。

炭素鋼に於て結晶粒の大になる程焼入能が大になるのと類似の現象が起るのかも知れ

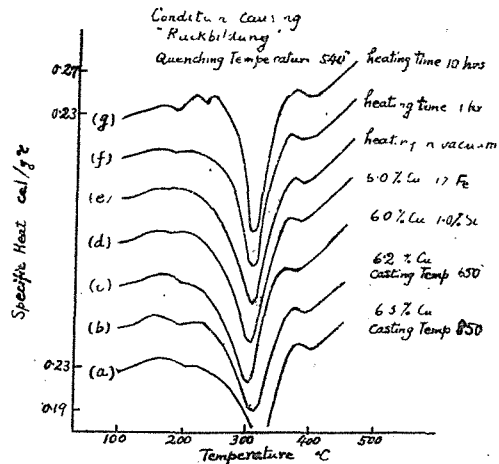


Fig. 6 Specific Heat Temperature Curve of Al-Cu Alloy

ない。

以上の結果から鑄込温度、不純物及びガスの影響は殆どなく焼入加熱保持時間だけがAl-Cu合金の200°附近における吸熱変化を支配する因子である。

§ 5 総 括

焼戻しの際の比熱温度曲線から3.5~6.3%Cu-Al合金の復元現象について加工歪の影響、高温油焼入の影響を検討し次の結果を得た。

(1) 焼入後圧縮加工すると復元現象は低温に移動する。復元の温度は時効温度と時効前の加工量によつて支配され、結局は凝集体の大きさが復元温度に関係する。

(2) 高温油焼入の場合復元の吸熱変化が三段に分れて現はれ、凝集体の連続的に成長してゆくという従來の復元機構では説明出来ない点が認められた。

(3) 焼入と焼戻の非可逆性が5% Cu-Al合金では160°附近にありこの臨界温度以下に冷却する事なく焼入及び時効した場合復元現象は認められずこの温度以下に冷却して始めて認められる。

(4) 200乃至270°間の比熱変化の発生する原因は焼入の加熱保持時間にある。

本研究は東北大学教授佐藤知雄氏の指導の下に行つたもので心から感謝の意を表する。

参照文献

- (1) Auer : Z. Electrochem. 45 (1939) 608
- (2) 山口 : 応用物理 10 (1941) 219
- (3) 西山 : 日本金属学会誌 8 (1944) 66
- (4) Sykes : Proc. Roy. Soc. 168 (1936) 236
- (5) 同 J. Ir & st. I. II (1938) 139
- (6) 佐藤, 西野 : 日本金属学会 昭24 講演 近々金属学会誌発表予定
- (7) Fink & Smith. : A. I. M. E 128 (1938)
- (8) 佐藤, 西野, 日本金属学会 昭25講演 近々金属学会誌発表の予定

STUDY ON "RÜCKBILDUNG" OF AL-CU ALLOY

Kazuyoshi NISHINO

(Mechanical Engineering Department, Faculty of Engineering)

Resume

The author studied the effect of stress and the temperature of quenching oil on "Rückbildung" of the age hardening Al-Cu alloy, and investigated the mechanism of "Rückbildung" phenomena of the alloy from the standpoint of thermodynamics by the Sykes's method measuring specific heat. The results obtained are as follows;

(1) The temperature of "Rückbildung" decreases with the rise of cold working degree after quenching. It was found that the ageing temperature, and the cold working degree before ageing or microscopic size of coagulate are related with the cause of variation of temperature of "Rückbildung".

(2) Exothermic change of "Rückbildung" after quenching in high temperature

oil, appears in three steps.

The temperature producing irreversibility between cooling in quenching and heating in tempering was found to be about 160° for 5%Cu-Al alloy.

If it is quenched and aged without cooling down until this temperature, the phenomena of "Rückbildung" and age-hardening can not be observed.

(3) We have found that it is not the impurities, gases in the alloy and the casting temperature, but heating duration in quenching that has effect on the endothermic reaction which occurs in the range from 200° to 270° in the specific heat-temperature curve.